

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-9907

(P2000-9907A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I            | テマコード (参考)      |
|---------------------------|-------|----------------|-----------------|
| G 0 2 B 1/11              |       | G 0 2 B 1/10   | A 2 H 0 9 1     |
| B 3 2 B 7/02              | 1 0 3 | B 3 2 B 7/02   | 1 0 3 2 K 0 0 9 |
| G 0 2 F 1/1335            |       | G 0 2 F 1/1335 | 4 F 1 0 0       |

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 11 頁)

|           |                        |          |  |
|-----------|------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平10-188229           | (71) 出願人 | 000005201<br>富士写真フイルム株式会社<br>神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| (22) 出願日  | 平成10年6月18日 (1998.6.18) | (72) 発明者 | 中村 和浩<br>神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真<br>フイルム株式会社内   |
|           |                        | (74) 代理人 | 100074675<br>弁理士 柳川 泰男                       |

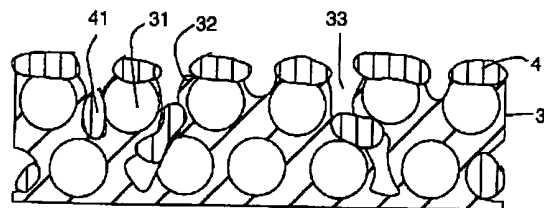
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜および画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 低屈折率層の表面を汚れから保護し、かつ耐傷性も改善する。

【解決手段】 透明支持体および透明支持体の屈折率よりも低い屈折率と3乃至50体積%の空隙率とを有する低屈折率層が積層されている反射防止膜において、低屈折率層の上に含フッ素化合物を含むオーバーコート層をさらに積層する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体および透明支持体の屈折率よりも低い屈折率と3乃至50体積%の空隙率とを有する低屈折率層が積層されている反射防止膜であって、低屈折率層の上に含フッ素化合物を含むオーバーコート層がさらに形成されていることを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】 オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合が70体積%以上である請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項3】 含フッ素化合物が含フッ素ポリマーであり、含フッ素ポリマーがオーバーコート層の形成後に架橋している請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項4】 低屈折率層が微粒子を含み、微粒子間または微粒子内に空隙が形成されている請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項5】 透明支持体の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率層が透明支持体と低屈折率層との間に設けられている請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項6】 画像表示面上に、透明支持体および透明支持体の屈折率よりも低い屈折率と3乃至50体積%の空隙率とを有する低屈折率層がこの順に積層されている画像表示装置であって、低屈折率層の上に含フッ素化合物を含むオーバーコート層がさらに形成されていることを特徴とする画像表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明支持体、低屈折率層およびオーバーコート層が、この順で積層されている反射防止膜およびそれを用いた画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】反射防止膜は、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような様々な画像表示装置に設けられている。反射防止膜としては、金属酸化物の透明薄膜を積層させた多層膜が従来から普通に用いられている。複数の透明薄膜を用いるのは、様々な波長の光の反射を防止するためである。金属酸化物の透明薄膜は、化学蒸着(CVD)法や物理蒸着(PVD)法、特に物理蒸着法の一つである真空蒸着法により形成されている。金属酸化物の透明薄膜は、反射防止膜として優れた光学的性質を有しているが、蒸着による形成方法は、生産性が低く大量生産に適していない。蒸着法に代えて、透明支持体上に光学的機能層を塗布により形成して反射防止膜を製造する方法も提案されている。

【0003】反射防止機能のためには、透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する層(低屈折率層)を設ける必要がある。透明支持体上に複数の光学的機能層を設ける場合、低屈折率層は透明支持体から最も遠い側に設

けられる。塗布層の屈折率を低下させるためには、低屈折率層内に空隙を導入する方法が有効である。空気屈折率は1.00であって、空隙中に空気を含む層は、非常に低い屈折率を有する。低屈折率層に微粒子を含ませ、微粒子間または微粒子内に空隙を形成する方法が提案されている。特公昭60-59250号公報は、微細空隙と微粒子状無機物とを有する反射防止層を開示している。反射防止層は、塗布により形成される。微細空隙は、層の塗布後に活性化ガス処理を行ない、ガスが層から離脱することによって形成される。

【0004】特開平2-245702号公報は、二種類以上の超微粒子(例えば、 $MgF_2$ と $SiO_2$ )を混在させて、膜厚方向にその混合比を変化させた反射防止膜を開示している。混合比を変化させることにより屈折率を変化させ、高屈折率層と低屈折率層を設けた反射防止膜と同様の光学的性質を得ている。超微粒子は、エチルシリケートの熱分解で生じた $SiO_2$ により接着している。エチルシリケートの熱分解では、エチル部分の燃焼によって、二酸化炭素と水蒸気も発生する。同公報の第1図に示されているように、二酸化炭素と水蒸気が層から離脱することにより、超微粒子の間に空隙が生じている。特開平7-48527号公報は、多孔質シリカよりなる無機微粉末とバインダーとを含有する反射防止膜を開示している。特開平9-288201号公報は、含フッ素ポリマーからなる微粒子を二個以上積み重ねることにより、微粒子間に空隙を形成した低屈折率層を有する反射防止膜を開示している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】空隙を有する低屈折率層は、空隙中の空気によって非常に低い屈折率が得られるとの特徴がある。一方、低屈折率層は、低屈折率層は透明支持体から最も遠い側、すなわち反射防止膜の表面側に設けられる。そのため、低屈折率層の表面は汚れやすく、傷も付きやすい。汚れや傷により、低屈折率層の反射防止機能が低下する。表面側の層を汚れから保護し、耐傷性を向上させるためには、含フッ素化合物を含むオーバーコート層を表面側の層の上に設ける対策が、一般に良く知られている。しかし、空隙を有する低屈折率層の上に、含フッ素化合物を含むオーバーコート層を設けようとすると、オーバーコート層の塗布液が低屈折率層の空隙に浸入して、低屈折率層の屈折率が上昇する可能性がある。本発明の目的は、低屈折率層の表面が汚れから保護され、かつ耐傷性も改善されている反射防止膜を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記(1)～(5)の反射防止膜および下記(6)の画像表示装置により達成された。

(1) 透明支持体および透明支持体の屈折率よりも低い屈折率と3乃至50体積%の空隙率とを有する低屈折率

層が積層されている反射防止膜であって、低屈折率層の上に含フッ素化合物を含むオーバーコート層がさらに形成されていることを特徴とする反射防止膜。

(2) オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合が70体積%以上である(1)に記載の反射防止膜。

【0007】(3) 含フッ素化合物が含フッ素ポリマーであり、含フッ素ポリマーがオーバーコート層の形成後に架橋している(1)に記載の反射防止膜。

(4) 低屈折率層が微粒子を含み、微粒子間または微粒子内に空隙が形成されている(1)に記載の反射防止膜。

(5) 透明支持体の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率層が透明支持体と低屈折率層との間に設けられている(1)に記載の反射防止膜。

(6) 画像表示面上に、透明支持体および透明支持体の屈折率よりも低い屈折率と3乃至50体積%の空隙率とを有する低屈折率層がこの順に積層されている画像表示装置であって、低屈折率層の上に含フッ素化合物を含むオーバーコート層がさらに形成されていることを特徴とする画像表示装置。

本明細書において、低屈折率層の空隙と空隙率は、オーバーコート層の材料が占有している部分を含めた空隙とその割合を意味する。

【0008】

【発明の効果】本発明者の研究により、空隙を有する低屈折率層の上に含フッ素化合物を含むオーバーコート層を設けても、低屈折率層の屈折率はそれほど上昇しないことが判明した。オーバーコート層の塗布液が低屈折率層の空隙に浸入すると、低屈折率層の空隙率が低下するが、含フッ素化合物は比較的屈折率の低い物質であるため、低屈折率層の屈折率は低い値に保たれる。オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合が70体積%以上であると、低屈折率層の強度が強化されるとの効果も得られる。オーバーコート層を設けたことで、本発明の反射防止膜では、低屈折率層の表面が汚れから保護され、耐傷性も改善されている。このような反射防止膜を用いることで、画像表示装置の画像表示面における光の反射を有効に防止することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜の基本的な構成を図面を引用しながら説明する。図1は、反射防止膜の主な層構成を示す断面模式図である。図1の(a)に示す態様は、透明支持体(1)、ハードコート層

(2)、低屈折率層(3)、そしてオーバーコート層

(4)の順序の層構成を有する。透明支持体(1)と低屈折率層(3)は、以下の関係を満足する屈折率を有する。低屈折率層の屈折率<透明支持体の屈折率図1の

(b)に示す態様は、透明支持体(1)、ハードコート層(2)、高屈折率層(5)、低屈折率層(3)、そし

てオーバーコート層(4)の順序の層構成を有する。透明支持体(1)、高屈折率層(5)および低屈折率層

(3)は、以下の関係を満足する屈折率を有する。低屈折率層の屈折率<透明支持体の屈折率<高屈折率層の屈

折率図1の(c)に示す態様は、透明支持体(1)、ハードコート層(2)、中屈折率層(6)、高屈折率層

(5)、低屈折率層(3)、そしてオーバーコート層(4)の順序の層構成を有する。透明支持体(1)、中

屈折率層(6)、高屈折率層(5)および低屈折率層(3)は、以下の関係を満足する屈折率を有する。低屈

折率層の屈折率<透明支持体の屈折率<中屈折率層の屈折率<高屈折率層の屈折率

【0010】図2は、本発明の好ましい態様における低屈折率層とオーバーコート層の断面模式図である。図2に示す低屈折率層(3)は、微粒子(31)およびバインダー(32)を含む。そして、微粒子(31)間に空隙(33)が形成されている。空隙は、微粒子の内部に存在していてもよい。オーバーコート層(4)の材料の一部(41)は、低屈折率層(3)の空隙(33)を占有している。

【0011】[透明支持体] 透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーの例には、セルロースエステル(例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース)、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル(例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1, 2-ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート)、ポリスチレン(例、シンジオタクチックポリスチレン)、ポリオレフィン(例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトンが含まれる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネートおよびポリエチレンテレフタレートが好ましい。透明支持体の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。透明支持体の屈折率は、1.4乃至1.7であることが好ましい。

【0012】[ハードコート層] 透明支持体に耐傷性を付与するために、ハードコート層を支持体表面に設けることが好ましい。ハードコート層は、架橋しているポリマーを含むことが好ましい。架橋しているポリマーを含むハードコート層は、多官能モノマーと重合開始剤を含む塗布液を透明支持体上に塗布し、多官能モノマーを重

合させることにより形成できる。多官能モノマーは、多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルであることが好ましい。多価アルコールの例には、エチレングリコール、1,4-シクロヘキサノール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジペンタエリスリトール、1,2,4-シクロヘキサノール、ポリウレタンポリオールおよびポリエステルポリオールが含まれる。トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびポリウレタンポリオールが好ましい。二種類以上の多官能モノマーを併用してもよい。多官能モノマーの重合反応には、光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤の例には、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類が含まれる。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の例には、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンが含まれる。

【0013】光重合開始剤は、多官能モノマー100重量部に対して、0.1乃至15重量部の範囲で使用するものが好ましく、1乃至10重量部の範囲で使用するものがさらに好ましい。光重合反応は、ハードコート層の塗布および乾燥後、紫外線照射により実施することが好ましい。ハードコート層には、充填剤を添加することが好ましい。充填剤はハードコート層の硬度を高くし、多官能モノマーの硬化収縮を抑える機能がある。充填剤としては、無機微粒子または有機微粒子を用いることが好ましい。無機微粒子の例には、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウム粒子が含まれる。有機微粒子の例には、メタクリル酸-メチルアクリレートコポリマー粉末、シリコン樹脂粉末、ポリスチレン粉末、ポリカーボネート粉末、アクリル酸-スチレンコポリマー粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン樹脂粉末、ポリオレフィン粉末、ポリエステル粉末、ポリアミド粉末、ポリイミド粉末およびポリフッ化エチレン粉末が含まれる。充填剤として使用する微粒子の平均粒子径は、0.01乃至2 $\mu$ mであることが好ましく、0.02乃至0.5 $\mu$ mであることがさらに好ましい。ハードコート層またはその塗布液には、さらに、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、増粘剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤や改質用樹脂を添加してもよい。ハードコート層の厚さは、1乃至15 $\mu$ mであることが好ましい。

【0014】〔高屈折率層および中屈折率層〕図1の(b)に示すように、透明支持体と低屈折率層との間に、高屈折率層を設けてもよい。また、図1の(c)に示すように、透明支持体と高屈折率層との間に中屈折率

層を設けてもよい。高屈折率層の屈折率は、1.65乃至2.40であることが好ましく、1.70乃至2.20であることがさらに好ましい。中屈折率層の屈折率は、透明支持体の屈折率と高屈折率層の屈折率との中間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.55乃至1.70であることが好ましい。高屈折率層および中屈折率層の厚さは、5nm乃至100 $\mu$ mであることが好ましく、10nm乃至10 $\mu$ mであることがさらに好ましく、30nm乃至1 $\mu$ mであることが最も好ましい。高屈折率層および中屈折率層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。高屈折率層および中屈折率層の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。高屈折率層および中屈折率層は、無機微粒子とポリマーとを含むことが好ましい。

【0015】高屈折率層および中屈折率層に用いる無機微粒子は、屈折率が1.80乃至2.80であることが好ましく、1.90乃至2.80であることがさらに好ましい。無機微粒子の一次粒子の重量平均径は、1乃至150nmであることが好ましく、1乃至100nmであることがさらに好ましく、1乃至80nmであることが最も好ましい。塗布層中の無機微粒子の重量平均径は、1乃至200nmであることが好ましく、5乃至150nmであることがより好ましく、10乃至100nmであることがさらに好ましく、10乃至80nmであることが最も好ましい。無機微粒子の比表面積は、10乃至400m<sup>2</sup>/gであることが好ましく、20乃至200m<sup>2</sup>/gであることがさらに好ましく、30乃至150m<sup>2</sup>/gであることが最も好ましい。

【0016】無機微粒子は、金属の酸化物または硫化物から形成することが好ましい。金属の酸化物または硫化物の例には、二酸化チタン（例、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造）、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムおよび硫化亜鉛が含まれる。酸化チタン、酸化錫および酸化インジウムが特に好ましい。無機微粒子は、これらの金属の酸化物または硫化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（重量%）が多い成分を意味する。他の元素の例には、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、PおよびSが含まれる。無機微粒子を表面処理してもよい。表面処理は、無機化合物または有機化合物を用いて実施する。表面処理に用いる無機化合物の例には、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウムおよび酸化鉄が含まれる。アルミナおよびシリカが好ましい。表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップ

リング剤およびチタネートカップリング剤が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。二種類以上の表面処理を組み合わせて実施してもよい。以上を組み合わせ処理されていても構わない。無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状あるいは不定形状であることが好ましい。二種類以上の無機微粒子を高屈折率層および中屈折率層内で併用してもよい。

【0017】高屈折率層および中屈折率層中の無機微粒子の割合は、5乃至65体積％である。無機微粒子の割合は、10乃至60体積％であることが好ましく、20乃至55体積％であることがさらに好ましい。無機微粒子は、分散物の状態で高屈折率層および中屈折率層の形成に使用する。高屈折率層および中屈折率層の無機微粒子の分散媒体は、沸点が60乃至170℃の液体を用いることが好ましい。分散媒体の例には、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン）、アミド（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*n*-メチルピロリドン）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン）、エーテルアルコール（例、1-メトキシ-2-プロパノール）が含まれる。トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびブタノールが特に好ましい。無機微粒子は、分散機を用いて媒体中に分散できる。分散機の例には、サンドグラインダーミル（例、ピン付きビーズミル）、高速インペラーミル、ベッブルミル、ローラーミル、アトライターおよびコロイドミルが含まれる。サンドグラインダーミルおよび高速インペラーミルが特に好ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例には、ボールミル、三本ロールミル、ニーダーおよびエクストルーダーが含まれる。

【0018】中屈折率層および高屈折率層には、比較的屈折率が高いポリマーを用いることが好ましい。屈折率が高いポリマーの例には、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および環状（脂環式または芳香族）イソシアネートとポリオールとの反応で得られるポリウレタンが含まれる。その他の環状（芳香族、複素環式、脂環式）基を有するポリマーや、フッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーも、屈折率が高い。二重結合を導入してラジカル硬化を可能にしたモノマーの重合反応によりポリマーを形成してもよい。

【0019】〔低屈折率層〕低屈折率層の屈折率は、1.20乃至1.55であることが好ましく、1.30乃至1.55であることがさらに好ましい。低屈折率層の厚さは、50乃至400nmであることが好ましく、50乃至200nmであることがさらに好ましい。低屈折率層は、オーバーコート層の形成前に、3乃至50体積％の空隙率を有する層として形成する。オーバーコート層の形成前の低屈折率層の空隙率は、5乃至35体積％であることがさらに好ましい。低屈折率層の空隙は、微粒子を用いて微粒子間または微粒子内のマイクロボイドとして形成することができる。微粒子の平均粒径は、0.5乃至200nmであることが好ましく、1乃至100nmであることがより好ましく、3乃至70nmであることがさらに好ましく、5乃至40nmの範囲であることが最も好ましい。微粒子の粒径は、なるべく均一（単分散）であることが好ましい。無機微粒子あるいは有機微粒子を低屈折率層に用いることができる。

【0020】無機微粒子は、非晶質であることが好ましい。無機微粒子は、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、金属酸化物または金属ハロゲン化物からなることがさらに好ましく、金属酸化物または金属フッ化物からなることが最も好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNiが好ましく、Mg、Ca、BおよびSiがさらに好ましい。二種類の金属を含む無機化合物を用いてもよい。特に好ましい無機化合物は、二酸化ケイ素、すなわちシリカである。

【0021】無機微粒子内マイクロボイドは、例えば、粒子を形成するシリカの分子を架橋させることにより形成することができる。シリカの分子を架橋させると体積が縮小し、粒子が多孔質になる。マイクロボイドを有する（多孔質）無機微粒子は、ゾルーゲル法（特開昭53-112732号、特公昭57-90511号の各公報記載）または析出法（APPLIED OPTICS、27、3356頁（1988）記載）により、分散物として直接合成することができる。また、乾燥・沈澱法で得られた粉体を、機械的に粉砕して分散物を得ることもできる。市販の多孔質無機微粒子（例えば、二酸化ケイ素ゾル）を用いてもよい。マイクロボイドを有する無機微粒子は、低屈折率層の形成のため、適当な媒体に分散した状態で使用することが好ましい。分散媒としては、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール）およびケトン（例、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）が好ましい。

【0022】有機微粒子も、非晶質であることが好ましい。有機微粒子は、モノマーの重合反応（例えば乳化重合）により合成されるポリマー微粒子であることが好

ましい。有機微粒子のポリマーはフッ素原子を含むことが好ましい。ポリマー中のフッ素原子の割合は、35乃至80重量%であることが好ましく、45乃至75重量%であることがさらに好ましい。含フッ素ポリマーを合成するために用いるフッ素原子を含むモノマーの例には、フルオロオレフィン類（例、フルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール）、アクリル酸またはメタクリル酸のフッ素化アルキルエステル類およびフッ素化ビニルエーテル類が含まれる。フッ素原子を含むモノマーとフッ素原子を含まないモノマーとのコポリマーを用いてもよい。フッ素原子を含まないモノマーの例には、オレフィン類（例、エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン）、アクリル酸エステル類（例、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（例、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル）、スチレン類（例、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン）、ビニルエーテル類（例、メチルビニルエーテル）、ビニルエステル類（例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル）、アクリルアミド類（例、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド）、メタクリルアミド類およびアクリルニトリル類が含まれる。

【0023】有機微粒子内マイクロボイドは、例えば、粒子を形成するポリマーを架橋させることにより形成することができる。ポリマーを架橋させると体積が縮小し、粒子が多孔質になる。粒子を形成するポリマーを架橋させるためには、ポリマーを合成するためのモノマーの20モル%以上を多官能モノマーとすることが好ましい。多官能モノマーの割合は、30乃至80モル%であることがさらに好ましく、35乃至50モル%であることが最も好ましい。多官能モノマーの例には、ジエン類（例、ブタジエン、ペンタジエン）、多価アルコールとアクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジエンジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）、多価アルコールとメタクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジメタクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサントラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート）、ジビニル化合物（例、ジビニルシクロヘキサン、1, 4-ジビニルベンゼン）、ジビニルスルホン、ビスアクリルアミド類（例、メチレンビスアクリルアミド）およびビスメタクリルアミド類が含まれる。粒子間のマイクロボイドは、微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより形成することができる。なお、粒径が等しい（完全な単分散の）球状微粒子を最密充填すると、26体積%の空隙率の微粒子間マイクロボイドが形成される。粒径が等しい球状微粒子を単純立方充

填すると、48体積%の空隙率の微粒子間マイクロボイドが形成される。実際の低屈折率層では、微粒子の粒径の分布や粒子内マイクロボイドが存在するため、空隙率は上記の理論値からかなり変動する。

【0024】低屈折率層は、5乃至50重量%の量のポリマーを含むことが好ましい。ポリマーは、微粒子を接着し、空隙を含む低屈折率層の構造を維持する機能を有する。ポリマーの使用量は、空隙を充填することなく低屈折率層の強度を維持できるように調整する。ポリマーの量は、低屈折率層の全量の10乃至30重量%であることが好ましい。ポリマーで微粒子を接着するためには、(1)微粒子の表面処理剤にポリマーを結合させるか、(2)微粒子をコアとして、その周囲にポリマーシェルを形成するか、あるいは(3)微粒子間のバインダーとして、ポリマーを使用することが好ましい。(1)の表面処理剤に結合させるポリマーは、(2)のシェルポリマーまたは(3)のバインダーポリマーであることが好ましい。(2)のポリマーは、低屈折率層の塗布液の調製前に、微粒子の周囲に重合反応により形成することが好ましい。(3)のポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノマーを添加し、低屈折率層の塗布と同時にまたは塗布後に、重合反応により形成することが好ましい。

(1)~(3)を二種類または三種類組み合わせ、実施することが好ましく、(1)と(3)の二種類の組み合わせ、または(1)~(3)の三種類の組み合わせで実施することが特に好ましい。(1)表面処理、(2)シェルおよび(3)バインダーについて、順次説明する。

#### 【0025】(1)表面処理

微粒子（特に無機微粒子）には、表面処理を実施して、ポリマーとの親和性を改善することが好ましい。表面処理は、プラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理と、カップリング剤を使用する化学的表面処理に分類できる。化学的表面処理のみ、または物理的表面処理と化学的表面処理の組み合わせで実施することが好ましい。カップリング剤としては、オルガノアルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。微粒子が二酸化ケイ素からなる場合は、シランカップリング剤による表面処理が特に有効に実施できる。シランカップリング剤の例には、オルトケイ酸のアルキルエステル（例、オルトケイ酸メチル、オルトケイ酸エチル、オルトケイ酸n-プロピル、オルトケイ酸i-プロピル、オルトケイ酸n-ブチル、オルトケイ酸sec-ブチル、オルトケイ酸tert-ブチル）およびその加水分解物が含まれる。カップリング剤による表面処理は、微粒子の分散物に、カップリング剤を加え、室温から60℃までの温度で、数時間から10日間分散物を放置することにより実施できる。表面処理反応を促進するため、無機酸（例、硫酸、塩酸、硝酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、オルトケイ酸、

リン酸、炭酸)、有機酸(例、酢酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、フェノール、ポリグルタミン酸)、またはこれらの塩(例、金属塩、アンモニウム塩)を、分散物に添加してもよい。

#### 【0026】(2)シェル

シェルを形成するポリマーは、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることが好ましい。フッ素原子を主鎖または側鎖に含むポリマーが好ましく、フッ素原子を側鎖に含むポリマーがさらに好ましい。ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルが好ましく、フッ素置換アルコールとポリアクリル酸またはポリメタクリル酸とのエステルが最も好ましい。シェルポリマーの屈折率は、ポリマー中のフッ素原子の含有量の増加に伴い低下する。低屈折率層の屈折率を低下させるため、シェルポリマーは35乃至80重量%のフッ素原子を含むことが好ましく、45乃至75重量%のフッ素原子を含むことがさらに好ましい。フッ素原子を含むポリマーは、フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの重合反応により合成することが好ましい。フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの例には、フルオロオレフィン(例、フルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)、フッ素化ビニルエーテルおよびフッ素置換アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルが含まれる。

【0027】シェルを形成するポリマーは、フッ素原子を含む繰り返し単位とフッ素原子を含まない繰り返し単位からなるコポリマーであってもよい。フッ素原子を含まない繰り返し単位は、フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーの例には、オレフィン(例、エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン)、アクリル酸エステル(例、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル)、メタクリル酸エステル(例、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート)、スチレンおよびその誘導体(例、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン)、ビニルエーテル(例、メチルビニルエーテル)、ビニルエステル(例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル)、アクリルアミド(例、N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド)、メタクリルアミドおよびアクリロニトリルが含まれる。

【0028】後述する(3)のバインダーポリマーを併用する場合は、シェルポリマーに架橋性官能基を導入して、シェルポリマーとバインダーポリマーとを架橋により化学的に結合させてもよい。シェルポリマーは、結晶

性を有していてもよい。シェルポリマーのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が低屈折率層の形成時の温度よりも高いと、低屈折率層内のマイクロボイドの維持が容易である。ただし、T<sub>g</sub>が低屈折率層の形成時の温度よりも高いと、微粒子が融着せず、低屈折率層が連続層として形成されない(その結果、強度が低下する)場合がある。その場合は、後述する(3)のバインダーポリマーを併用し、バインダーポリマーにより低屈折率層を連続層として形成することが望ましい。微粒子の周囲にポリマーシェルを形成して、コアシェル微粒子が得られる。コアシェル微粒子中に無機微粒子からなるコアが5乃至90体積%含まれていることが好ましく、15乃至80体積%含まれていることがさらに好ましい。ポリマーシェルは、ラジカル重合法により形成することが好ましい。ラジカル重合法については、大津隆行・木下雅悦共著、高分子合成の実験法、化学同人(1972)および大津隆行、講座重合反応論1ラジカル重合(I)、化学同人(1971)に記載がある。ラジカル重合法は、具体的には、乳化重合法または分散重合により実施することが好ましい。乳化重合については、室井宗一、高分子ラテックスの化学、高分子刊行会(1970)に記載がある。分散重合法については、Barratt, Keih E.J., Dispersion Polymerization in Organic Media, JOHN WILEY & SONS(1975)に記載がある。

【0029】乳化重合法に使用する熱重合開始剤の例には、無機過酸化物(例、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム)、アゾニトリル化合物(例、アゾビスシアノ吉草酸ナトリウム)、アゾアミジン化合物(例、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)塩酸塩)、環状アゾアミジン化合物(例、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩)、アゾアミド化合物(例、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド)が含まれる。無機過酸化物が好ましく、過硫酸カリウムおよび過硫酸アンモニウムが特に好ましい。分散重合法に使用する熱重合開始剤の例には、アゾ化合物(例、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート)および有機過酸化物(例、ラウリルパーオキシド、ベンジルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエート)が含まれる。

【0030】分散重合法では、表面処理された微粒子にポリマー分散剤を加え、モノマーと重合開始剤を溶解し、生成するポリマーは不溶である重合媒体中で重合反応を実施することが好ましい。重合媒体の例には、水、アルコール(例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2-メトキシ-1-プロパノール、ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ネオ

ペンタノール、シクロヘキサノール、1-メトキシ-2-プロパノール)、メチルエチルケトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、酢酸エチルが含まれる。水、メタノール、エタノールおよびイソプロパノールが好ましい。二種類以上の重合媒体を併用してもよい。乳化重合法または分散重合法において、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤の例には、ハロゲン化炭化水素(例、四塩化炭素、四臭化炭素、二臭化酢酸エチル、三臭化酢酸エチル、二臭化エチルベンゼン、二臭化エタン、二塩化エタン)、炭化水素(例、ベンゼン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン)、チオエーテル(例、ジアゾチオエーテル)、メルカプタン(例、 $\alpha$ -デシルメルカプタン、 $n$ -デシルメルカプタン、ヘキサデシルメルカプタン、 $n$ -オクタデシルメルカプタン、チオグリセロール)、ジスルフィド(例、ジイソプロピルザントゲンジスルフィド)、チオグリコール酸およびその誘導体(例、チオグリコール酸、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸メトキシブチル、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート))が含まれる。二種類以上のコアシェル微粒子を併用してもよい。また、シェルのない無機微粒子とコアシェル粒子とを併用してもよい。

#### 【0031】(3) バインダー

バインダーポリマーは、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。バインダーポリマーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーポリマーを得るためには、二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ジクロヘキサジエチルアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、ビニルベンゼンおよびその誘導体(例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド(例、メチレンビスアクリル

アミド)およびメタクリルアミドが含まれる。ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合反応により合成することが好ましい。

【0032】二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタンも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。また、本発明において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。バインダーポリマーの重合反応および架橋反応に使用する重合開始剤は、(2)シェルポリマーの合成に用いる熱重合開始剤よりも、光重合開始剤の方が好ましい。光重合開始剤の例には、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類がある。アセトフェノン類の例には、2,2-ジエトキシアセトフェノン、 $p$ -ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノンおよび $p$ -クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。

【0033】前記(2)のシェルポリマーと併用する場合、バインダーポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )は、シェルポリマーの $T_g$ よりも低いことが好ましい。バインダーポリマーの $T_g$ とシェルポリマーの $T_g$ との温度差は、5℃以上であることが好ましく、20℃以上であることがさらに好ましい。バインダーポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノマーを添加し、低屈折率層の塗布と同時に塗布後に重合反応(必要ならばさらに架橋反応)により形成することが好ましい。低屈折率層の塗布液に、少量のポリマー(例、ポリビニルアルコール、



ポリオキシエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリエステル、アルキド樹脂)を添加してもよい。

【0034】[オーバーコート層]オーバーコート層は、含フッ素化合物を含む塗布液を、低屈折率層の上に塗布して形成する。本発明では、オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合を70体積%以上とすることが好ましい。オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合は、75体積%以上であることが好ましく、80体積%以上であることがより好ましく、85体積%以上であることがさらに好ましく、90体積%以上であることが最も好ましい。オーバーコート層に用いる含フッ素化合物は、フッ素原子を35乃至80重量%の範囲で含むことが好ましく、45乃至75重量%の範囲で含むことがさらに好ましい。含フッ素化合物としては、含フッ素界面活性剤、含フッ素ポリマー、含フッ素エーテルや含フッ素シラン化合物が好ましく用いられる。

【0035】含フッ素界面活性剤の親水性部分は、アニオン性、カチオン性、ノニオン性および両性のいずれでもよい。含フッ素界面活性剤では、疎水性部分を構成する炭化水素の水素原子の一部または全部がフッ素原子により置換されている。含フッ素ポリマーは、フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの重合反応により合成することが好ましい。フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの例には、フルオロオレフィン(例、フルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)、フッ素化ビニルエーテルおよびフッ素置換アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルが含まれる。フッ素原子を含む繰り返し単位とフッ素原子を含まない繰り返し単位からなるコポリマーを、含フッ素ポリマーとして用いてもよい。フッ素原子を含まない繰り返し単位は、フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーの例には、オレフィン(例、エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン)、アクリル酸エステル(例、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル)、メタクリル酸エステル(例、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート)、スチレンおよびその誘導体(例、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン)、ビニルエーテル(例、メチルビニルエーテル)、ビニルエステル(例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル)、アクリルアミド(例、N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド)、メタクリルアミドおよびア

クリロニトリルが含まれる。

【0036】含フッ素エーテルは、一般に潤滑剤として使用されている化合物である。含フッ素エーテルの例には、パーフルオロポリエーテルが含まれる。含フッ素シラン化合物の例には、パーフルオロアルキル基を含むシラン化合物(例、(ヘプタデカフルオロ-1, 2, 2, 2-テトラデシル)トリエトキシシラン)が含まれる。オーバーコート層には、含フッ素ポリマーを用いることが特に好ましい。含フッ素ポリマーは、さらに架橋性基を有することが好ましい。架橋性基は、含フッ素ポリマーに側鎖として導入する。架橋性基は、光(好ましくは紫外線)の照射、電子ビーム(EB)照射あるいは加熱により反応して含フッ素ポリマーを架橋させる官能基であることが好ましい。架橋性基の例には、アクリロイル、メタクリロイル、イソシアナート、エポキシ、アジリジン、オキサゾリン、アルデヒド、カルボニル、ヒドラジン、カルボキシル、メチロールおよび活性メチレン基が含まれる。架橋性フッ素ポリマーとして、市販品を用いてもよい。含フッ素ポリマーの架橋反応(光照射、電子ビーム照射や加熱)は、オーバーコート層の形成後に実施することが好ましい。含フッ素化合物を微粒子として使用してもよい。オーバーコート層の塗布量は、オーバーコート層の形成前の低屈折率層の空隙の85体積%以上であることが好ましく、90体積%以上であることがさらに好ましく、100体積%以上であることが最も好ましい。オーバーコート層の塗布量は、一般に100mg/m<sup>2</sup>以下である。オーバーコート層の厚さは、20nm以下であることが好ましく、2乃至20nmであることがより好ましく、3乃至20nmであることがさらに好ましく、5乃至10nmであることが最も好ましい。

【0037】[反射防止膜]反射防止膜には、以上述べた以外の層を設けてもよい。例えば、透明支持体の上には、ハードコート層に加えて、接着層、シールド層、滑り層や帯電防止層を設けてもよい。シールド層は、電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。反射防止膜は、外光を散乱させるアンチグレア機能を有していてもよい。アンチグレア機能は、反射防止膜の表面に凹凸を形成することにより得られる。反射防止膜のヘイズは、3乃至30%であることが好ましく、5乃至20%であることがさらに好ましく、7乃至20%であることが最も好ましい。反射防止膜は、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用する。反射防止膜の透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着する。

【0038】

【実施例】[実施例1]

(ハードコート層用塗布液の調製)ジペンタエリスリト

17

ールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)125gおよびウレタンアクリレートオリゴマー(UV-6300B、日本合成化学工業(株)製)125gを、439gの工業用変性エタノールに溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.5gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)5.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。混合物を攪拌した後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0039】(二酸化チタン分散物の調製)二酸化チタン(一次粒子重量平均粒径:50nm、屈折率:2.70)30重量部、アニオン性ジアクリレートモノマー(PM21、日本化薬(株)製)4.5重量部、カチオン性メタクリレートモノマー(DMAEA、興人(株)製)0.3重量部およびメチルエチルケトン65.2重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

【0040】(中屈折率層用塗布液の調製)シクロヘキサノン151.9gおよびメチルエチルケトン37.0gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.14gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)0.04gを溶解した。さらに、上記の二酸化チタン分散物6.1gおよびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)2.4gを加え、室温で30分間攪拌した後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターで濾過して、中屈折率層用塗布液を調製した。

【0041】(高屈折率層用塗布液の調製)シクロヘキサノン1152.8gおよびメチルエチルケトン37.2gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.06gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)0.02gを溶解した。さらに、上記の二酸化チタン分散物13.13gおよびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)0.76gを加え、室温で30分間攪拌した後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターで濾過して、高屈折率層用塗布液を調製した。

【0042】(低屈折率層用塗布液の調製)平均粒径が15nmのシリカ微粒子のメタノール分散液(メタノールシリカゾル、日産化学(株)製)200gに、シランカップリング剤(KBM-503、信越シリコン(株)製)3gおよび1N塩酸2gを加え、室温で5時間攪拌した後、3日間放置して、シランカップリング処理したシリカ微粒子分散液を調製した。上記分散液35.04gに、イソプロピルアルコール58.35gおよびジアセトンアルコール39.34gを加えた。光重

18

合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)

1.02gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)0.51gをイソプロピルアルコール772.85gに溶解し、さらにジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)25.6gを加えて溶解した。得られた溶液67.23gを、上記分散液、イソプロピルアルコールおよびジアセトンアルコールの混合液に添加した。混合物を20分間室温で各何下後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターで濾過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0043】(オーバーコート層用塗布液の調製)熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7214、日本合成ゴム(株)製)をメチルイソブチルケトンに溶解して、0.6重量%溶液を調製し、オーバーコート層用塗布液とした。

【0044】(反射防止膜の作成)80 $\mu$ mの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フイルム(株)製)上に、ゼラチン下塗り層を設けた。ゼラチン下塗り層の上に、上記のハードコート層用塗布液を、バーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線を照射して、塗布層を硬化させ、厚さ7.5 $\mu$ mのハードコート層を形成した。ハードコート層の上に、上記中屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層(屈折率:1.72、厚さ:0.081 $\mu$ m)を形成した。中屈折率層の上に、上記高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層(屈折率:1.92、厚さ:0.053 $\mu$ m)を形成した。高屈折率層の上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層(屈折率:1.40、厚さ:0.072 $\mu$ m)を形成した。形成した低屈折率層の空隙率は、16体積%であった。低屈折率層の上に、上記オーバーコート層用塗布液を#3のワイヤーバーを用いて固形分で24.5mg/cm<sup>2</sup>の塗布量で塗布し、120℃で加熱して含フッ素ポリマーを架橋させ、オーバーコート層(厚さ:0.005 $\mu$ m)を形成した。オーバーコート層の材料は、低屈折率層の空隙の85体積%を占有していた。

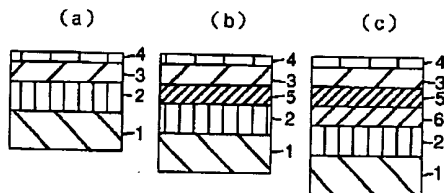
【0045】(反射防止膜の評価)得られた反射防止膜について、分光光度計(日本分光(株)製)を用いて、380~780nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。反射防止性能は広い波長領域において反射率が小さいほど良好であるため、測定結果から450~650nmにおける平均反射率を求めたところ、0.5%未満であった。また、反射防止膜を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した

19

後、水に対する接触角を測定したところ100~110°であった。さらに、反射防止膜を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、動摩擦測定機(H E I D O N-14)で、直径5mmのステンレス剛球を用い、荷重100g、速度60cm/分にて動摩擦係数を測定したところ0.20であった。さらにまた、反射防止膜を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、JIS-S-6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS-K-5400が規定する鉛筆硬度評価方法に従い、1kgの加重にて傷が全く認められない硬度を測定したところ、3Hの硬度まで、傷が全く認められなかった。最後に、反射防止膜の表面を#0000のスチールウールで擦ったところ、表面に傷は認められなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】



20

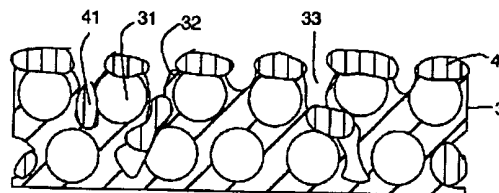
【図1】反射防止膜の主な層構成を示す断面模式図である。

【図2】本発明の好ましい態様における低屈折率層とオーバーコート層の断面模式図である。

【符号の説明】

- 1 透明支持体
- 2 ハードコート層
- 3 低屈折率層
- 4 オーバーコート層
- 5 高屈折率層
- 6 中屈折率層
- 31 低屈折率層の微粒子
- 32 低屈折率層のバインダー
- 33 低屈折率層の空隙
- 41 空隙を占有しているオーバーコート層の材料

【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H091 FA37X FB02 FB06 FB12  
 FB13 FC21 FC25 FD06 GA16  
 KA01 LA02  
 2K009 AA00 AA02 AA15 BB11 BB28  
 CC09 CC26 DD02 DD05 DD06  
 4F100 AA20B AJ06A AJ09A AK17C  
 AK25A AK25B AR00B AT00A  
 AT00C BA03 BA07 BA10A  
 BA10C DE01B EJ05C EJ54  
 GB48 JA13B JK12 JN01A  
 JN06 JN18A JN18B YY00C